

Universidad Nacional de la Plata
Facultad de Ciencias Exactas



Estudio computacional de catalizadores de tipo SAC conformados por Mo soportado sobre SiO_2 para la reacción de formación de NH_3 a partir de la hidrogenación de la molécula de nitrógeno

Tesis de grado

Licenciatura en Química

Autor

Polcowñuk Iriarte Ivan Aitor.

Director: Reinaldo Pis Diez

Codirector: Julian Del Plá

La Plata 2023

Agradecimientos

A mi familia: Mamá, Papá y mis hermanas, Ainoha e Irina. Gracias por acompañarme, bancarme y empujarme a seguir todos estos años. Sin su apoyo no hubiese sido posible. Estoy más orgulloso de ustedes de lo que puedan estar de mí.

A mis amigos y mi novia, por entenderme y compartir conmigo esta etapa: Caro, Enzo, Ani, Juan, Cin, Ignacio, todos y cada uno de los que estuvieron y están, gracias. Y a los que desde otro lugar también aportaron, gracias por su apoyo, sus consejos, los mates, el aliento y el tiempo dedicado: mi Tío, Oscar, Guille, mis compañeros del trabajo.

A Reinaldo y Julián, gracias por darme esta oportunidad, por su buena predisposición, por los consejos, y por ayudar en todo. Realmente se los agradezco y me alegro de poder realizar este trabajo en conjunto. También a Diego, siempre dispuesto a ayudar o colaborar en lo que sea necesario, sos una excelente persona. Gracias.

Por último, quiero dedicar este trabajo a Armando Filandini, sin sus palabras (hace ya varios años) hoy yo no estaría acá, gracias.

Este trabajo utilizó recursos computacionales del CCAD-UNC y del Cluster Toko de FCEN-UNCuyo que forma parte del SNCAD-MinCyT, Argentina.

Índice general

Resumen	1
1. Introducción	2
1.1. La síntesis de amoníaco	2
1.2. Catalizadores SACs	2
1.3. Teoría del Funcional Densidad y cálculo computacional	4
2. Metodología	7
2.1. Resumen	7
2.2. Aspectos generales	7
2.3. Construcción de las superficies	9
2.4. Formación de los SACs	11
2.5. Sistemas SAC- N_2	15
3. Resultados y discusión	19
3.1. Superficies	19
3.2. SACs.	21
3.3. SACs- N_2	27
4. Conclusiones	33

Índice de figuras

2.1.	SiO_2	8
2.2.	Ejemplo Sup. Hidratada	10
2.3.	Slab 1	10
2.4.	Slab 2	10
2.5.	Slab 3	11
2.6.	Slab 2 con átomos superficiales señalados	12
2.7.	Sistema MoH_2 1 ^{ra} opción	13
2.8.	Sistema MoH_2 2 ^{da} opción	13
2.9.	Sistema MoH_4 1 ^{ra} opción	13
2.10.	Sistema MoH_4 2 ^{da} opción	14
2.11.	Sistema MoH_3	14
2.12.	Sistema MoH_5	14
2.13.	$MoH_2 - N_2$ Horiz.	15
2.14.	$MoH_2 - N_2$ Vert.	16
2.15.	$MoH_4 - N_2$ Horiz.	16
2.16.	$MoH_4 - N_2$ Vert.	16
2.17.	$MoH_3 - N_2$ Horiz.	17
2.18.	$MoH_3 - N_2$ Vert.	17
2.19.	$MoH_5 - N_2$ Horiz.	17
2.20.	$MoH_5 - N_2$ Vert.	18
3.1.	Convergencia de la Energía	20
3.2.	DOS y PDOS – Slab 2.	21
3.3.	DOS y PDOS – Slab 2 ampliado.	21
3.4.	Comparación de las DOS obtenidas	23
3.5.	DOS para el sistema MoH_2	24
3.6.	PDOS: MoH_2 Orb. d (Mo) y p (O)	25
3.7.	PDOS: MoH_2 Orb. d (Mo) y p (O lejanos)	26
3.8.	PDOS: MoH_2 Orb. p (Mo) y p (O)	27
3.9.	Densidades electrónicas de los sistemas con N_2 vertical.	29
3.10.	PDOS para el sistema $MoH_2 - N_2$ vertical.	31
3.11.	$MoH_2 - N_2$ Horiz.	32

Índice de tablas

3.1. Slabs: Energía, E_{coh} y E_{sup}	19
3.2. SACs: Energía y E_{coh}	22
3.3. SACs- N_2 : Energías y E_{ads}	28
3.4. Log de enlaces: $d(N-Mo)$, $d(N-N)$ y $\Delta d(N-N)$ %	30

Resumen

La enorme importancia de la producción de amoníaco a nivel industrial, y la consiguiente necesidad de avanzar en el desarrollo de nuevos y más eficientes métodos de síntesis, motivó la realización del presente trabajo. Se estudiaron los pasos iniciales de la reacción de formación de amoníaco empleando Catalizadores de un Solo Átomo (Single-Atom Catalysts o SACs) basados en átomos de molibdeno adsorbidos sobre una superficie de cuarzo, siendo de principal interés el comportamiento del SAC frente a la adsorción de N_2 . El método de estudio se basó en cálculos computacionales de Primeros Principios utilizando la Teoría del Funcional Densidad (DFT). De esta manera, fue posible calcular energías de adsorción y de interacción, longitudes de enlace y geometrías optimizadas, con resultados alentadores que servirán como punto de partida para futuros trabajos.

Introducción

1.1. La síntesis de amoníaco

En la actualidad, debido al elevado crecimiento poblacional, ha aumentado la necesidad de incrementar la producción de alimentos en una escala global. Bajo este contexto el amoníaco, como precursor de fertilizantes nitrogenados, adquiere un papel importante. [1] Este es el uso principal que se le da al amoníaco producido, teniendo en cuenta que la elaboración de fertilizantes para uso en la agroindustria permite producir alimentos para el 48% de la población mundial. [2] Se estimó una producción total de unas 190 mil toneladas de amoníaco para el 2022 remarcando la importancia del estudio de sus procesos de síntesis.

Desde hace más de 100 años la síntesis de amoníaco es llevada a cabo por el bien conocido método Haber-Boch. Este proceso de síntesis requiere elevadas presiones y temperaturas de trabajo para superar la barrera de activación, además del empleo de catalizadores heterogéneos siendo los basados en compuestos de hierro los más utilizados. En consecuencia, la síntesis de amoníaco requiere una gran cantidad de energía, aún trabajando en óptimas condiciones y empleando eficientes sistemas de intercambio de energía.[3]

En búsqueda de posibles alternativas para disminuir la cantidad de energía implicada en la síntesis, a lo largo de la historia se emplearon diversos catalizadores metálicos. Recientemente, el desarrollo de nuevos Catalizadores de un Solo Átomo (SAC por sus siglas en inglés), ofrecen una alternativa prometedora.

1.2. Catalizadores SACs

Por definición un catalizador es una sustancia capaz de modificar la velocidad de reacción sin ser consumido en la misma. Se sabe que en los catalizadores heterogéneos es el centro activo de los mismos el que tiene el efecto catalítico. Este centro activo está más relacionado con los defectos superficiales (atomic steps, fisuras, fallas, etc) que con la superficie en sí. Teniendo en cuenta esto, es posible evaluar directamente la actividad catalítica al dispersar sobre una superficie que actúa como soporte, metales en forma de especies atómicas. Este tipo de catalizadores es conocido como SACs. [4]

Los SACs son catalizadores heterogéneos y pueden definirse como un arreglo de átomos de cualquier elemento que están lo suficientemente separados de otros átomos de la misma especie como para considerarlos aislados, a su vez, estos átomos están directamente ligados a un soporte sólido. Aunque el término SAC se asocia mayormente a catalizadores basados en elementos de transición tardía, también se relaciona a otros metales y no metales; si bien en el pasado podía haber catalizadores con una gran dispersión de los átomos metálicos el término SAC es relativamente nuevo.

Una característica principal es que el átomo de los SACs debe participar directamente en el ciclo catalítico, lo que permite diferenciarlo de promotores o dopantes de un solo átomo, los cuales intervienen en el ciclo pero de manera indirecta. Se pueden distinguir de otro tipo de catalizadores consistentes en *clusters* o nanopartículas debido a sus características bien definidas. Experimentalmente, es posible obtener SACs mediante diversos métodos, como coprecipitación, pirólisis, electrodeposición, etc. [5]

El efecto catalítico de un compuesto es función del tamaño. Al considerarse un catalizador compuesto por un mismo elemento, se observa que las estructuras geométricas y electrónicas varían notablemente en función del tamaño, es posible pasar de niveles discretos de energía, en *clusters* con baja atomicidad, a bandas continuas, en nanopartículas. En catalizadores de un solo átomo sobre un soporte, se observa que si el soporte es inorgánico, el átomo es estabilizado, es menos susceptible a sufrir alguna transformación durante la reacción. En contraste, si se considera un soporte polimérico es posible que ocurran transformaciones debido a la interacción metal-grupos funcionales lo cual conduce a una reorganización en la coordinación. [6]

En lo que respecta a la obtención de amoníaco, hay precedentes de síntesis de catalizadores de tipo SAC compuestos por una base de SiO_2 hidratado y Mo como sitio activo. Se reportó que la disociación del N_2 podría producirse sobre el catalizador a cierta temperatura, y que además el mismo se mantiene estable a temperaturas superiores a $300^\circ C$ y presiones entre 1 y 20 atm. [7]

Finalmente, al considerar que los SACs están compuestos por átomos de igual especie dispersos sobre una superficie que actúa como soporte, es posible considerar este arreglo como un sistema periódico. Por lo tanto, se pueden realizar simulaciones computacionales, empleando programas que trabajen en estas condiciones como es el caso del Quantum Espresso. [8]

1.3. Teoría del Funcional Densidad y cálculo computacional

En las últimas décadas, la Teoría del Funcional Densidad (DFT por su nombre en inglés) ha ganado popularidad debido a la gran precisión con la que algunas propiedades pueden ser calculadas, y también porque requiere menos tiempo y es menos costoso computacionalmente. Por otro lado, si se tiene en cuenta el costo para realizar trabajos experimentales resulta provechoso el empleo de métodos basados en DFT. Cabe mencionar que no es de mucha utilidad al trabajar con sistemas extensos, ya que se eleva el tiempo y el costo computacional requeridos. [9]

La DFT es un método mecano-cuántico para describir la estructura electrónica de un sistema de muchos cuerpos empleando la densidad electrónica. Bajo la aproximación de Born-Oppenheimer y los teoremas de Hohenberg y Kohn que establecen que: para un sistema de muchos electrones sus propiedades están determinadas por una densidad electrónica $\rho(r)$ única; y que para la densidad electrónica del estado fundamental la energía $E[\rho(r)]$ es mínima, es posible formular la energía como

$$E^{DFT}[\rho(r)] = T[\rho(r)] + E^{ne}[\rho(r)] + E^{ee}[\rho(r)] + E^{nn}$$

Donde T es la energía cinética de los electrones, E^{ne} es la energía de la interacción electrón-núcleo, E^{ee} es la energía de interacción electrón-electrón, y E^{nn} es la energía de interacción núcleo-núcleo. Si se sigue el desarrollo de Kohn y Sham y se define E^J como la porción clásica de la energía electrón-electrón, entonces $E[\rho(r)]$ queda definida como:

$$E^{DFT}[\rho(r)] = T^s[\rho(r)] + E^{ne}[\rho(r)] + E^J[\rho(r)] + E^{nn} + E^{xc}[\rho(r)]$$

Ahora T^s es la energía cinética para un sistema de electrones no interactuantes, E^{xc} es la energía de intercambio y correlación (la porción no clásica de la interacción electrón-electrón) que se introduce con el fin de obtener una teoría formalmente exacta y que se define como:

$$E^{xc} = E^{ee} - E^J + [T - T^s]$$

Aplicando el método variacional se obtiene:

$$\frac{\delta E^{DFT}(\rho)}{\delta \rho} \Big|_{\rho=\rho(r)} = 0$$

Resolviendo iterativamente las ecuaciones resultantes se puede obtener el valor de ρ , el cual se utiliza para calcular $V(r)$ y obtener nuevamente un valor de $\rho(r)$ que se utilizará para realizar otro ciclo. Estableciendo un umbral de

corde, se continúa con los ciclos hasta que el cambio en $E^{DFT}[\rho(r)]$ y $\rho(r)$ son menores que el mismo. Ya que la expresión exacta para E^{xc} se desconoce, es posible introducir formas aproximadas de la misma. En particular, si se considera la variación de la densidad dentro de un sistema de electrones se tiene la aproximación generalizada del gradiente (GGA), para la cual:

$$E^{xc}[\rho(r)] = \int \rho(r) E^{xc}[\rho(r), \Delta\rho(r)] dr$$

Para este caso, el desarrollo de Perdew, Burke y Ernzerhof, llamado PBE, es el más utilizado en sistemas similares al de este trabajo. Existen otras aproximaciones para E^{xc} , pero en este trabajo no serán evaluadas. [10]

Dentro del formalismo de la Teoría del Funcional Densidad es posible utilizar ondas planas para construir la función densidad. En un sólido periódico, se puede distinguir entre electrones cercanos al núcleo (de *core*) y aquellos más externos (de valencia), por lo tanto es práctico (arroja buenos resultados) modelar un pseudopotencial que represente el efecto de los electrones del core y los núcleos, y por otro lado utilizar ondas planas para los electrones de valencia.[11]

La mínima cantidad de ondas planas a emplear, se determina experimentalmente mediante estudios de convergencia, siendo E_{cut} el parámetro empleado como criterio. Al realizar cálculos bajo el formalismo DFT en sólidos, es necesario indicar, además de E_{cut} la cantidad de puntos-k (puntos en el espacio K), esto es, la mínima cantidad de puntos en el espacio recíproco que permite describir al sistema. De igual manera que con la cantidad de ondas planas, los puntos-k se determinan mediante estudios de convergencia.[12]

Si bien estos parámetros son de importancia a la hora de realizar los cálculos, no siempre es necesario realizar estudios de convergencia de este tipo ya que la diferencia de energía (δE) converge más rápido que la energía (E). En el caso de tratar con reacciones químicas, donde se observa como varía un sistema entre un estado inicial y uno final, es posible emplear como criterio de convergencia otros parámetros tales, como la energía de cohesión E_{coh} , que se define, como la energía puesta en juego cuando todos los átomos y/o iones que componen el sistema se juntan para formarlo:

$$E_{coh} = E_{sist} - \sum E_i \nu_i$$

Donde E_i es la energía de la especie atómica i -ésima y ν es la cantidad de veces que aparece en el sistema. Siendo E_{sist} la energía del sistema considerado. Luego, si se trata de la adsorción de la molécula de N_2 sobre el SAC, resulta de interés observar la energía de adsorción:

$$E_{ads} = E_{(SAC)} + E_{(N_2)} - E_{(SAC+N_2)}$$

Un valor positivo de E_{ads} indicaría una adsorción efectiva.

Otro parámetro que resulta de interés es la energía superficial, definida como:

$$E_{sup} = \frac{E_{sist} - nE_{celdas}}{2A}$$

Donde n es el número de celdas unidad que conforman al sistema, E_{celda} es la energía de las mismas, y A es el área superficial.

Finalmente, dentro de los cálculos que se pueden realizar, resultan de interés las densidades de estado que dan información de la configuración electrónica del sistema. Además, es posible obtener las estructuras de bandas y ciertos parámetros de red.

Metodología

2.1. Resumen

A fin de seguir el proceso de adsorción se trabajó sobre distintas superficies. Estas superficies constan de superceldas de SiO_2 (001) hidratado, y sobre estas se colocó un átomo de Mo. Se tuvieron en cuenta dos posibles opciones para la posición del Mo, y que la distancia entre átomos de Mo de celdas vecinas fuera de al menos 10\AA . Una vez armadas las superficies se procedió a incluir el N_2 y realizar los cálculos para observar el proceso de adsorción. En todos los casos se buscó trabajar con la menor carga posible, para evitar lidiar con dipolos eléctricos.

2.2. Aspectos generales

Todos los cálculos bajo el formalismo de la DFT se llevaron a cabo con el paquete de código abierto Quantum Espresso [8]. Se utilizaron pseudopotenciales de tipo ultra suave que permiten fijar las E_{cut} para las ondas planas y para la densidad de carga en 40 Ry y en 200 Ry, respectivamente. [13] Además, se utilizó PBE como funcional de intercambio y correlación en el contexto de la aproximación generalizada del gradiente a la Teoría del Funcional Densidad, GGA-DFT, y se incluyeron correcciones a la dispersión.[14] Debido a la participación de metales de transición, los cálculos se realizaron en el contexto de la DFT con espín polarizado y optimizable durante la autoconsistencia.

La estructura inicial para formar la superficie (001) de SiO_2 fue tomada de la base de datos *The Materials Project* [15] (Fig 2.1)

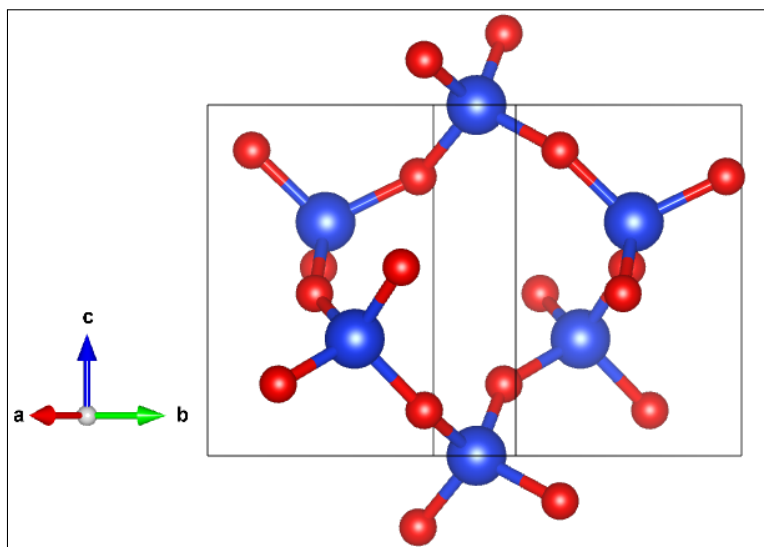


Figura 2.1: Estructura Inicial SiO_2 .[15]

Luego de los cálculos, se emplearon códigos de post-procesamiento dentro del paquete Quantum Espresso a fin de obtener las densidades de estados (DOS por sus siglas en inglés), las densidades de estado proyectadas (PDOS) y las densidades electrónicas. Las estructuras se visualizaron con la ayuda del software xCrysden. [16] y VESTA [17]

En este trabajo los cálculos se llevaron a cabo a 0K. Debido al alto costo computacional y el tiempo necesario, no se obtuvieron las frecuencias de vibración de cada sistema para hacer correcciones térmicas. En general, para un cristal se encuentra que la energía interna es proporcional a la temperatura T y a la frecuencia de vibración ν . Si se aplican las aproximaciones de Debye [18] se tiene que:

$$E \propto a\phi(0) + b\nu_m + c\nu_m \left(\frac{kT}{h\nu_m}\right)^4$$

Si $T \rightarrow 0$

Donde a , b y c son constantes, el término ν_m hace referencia a la frecuencia máxima del modelo y el primer término hace referencia a la energía necesaria para juntar los átomos que se encuentran infinitamente separados, es decir para trabajar con un mismo nivel de referencia. Si se trabaja a 0K, entonces el último término desaparece, se pueden evitar la correcciones térmicas y por lo tanto el cálculo de las frecuencias de vibración. Bajo estas aproximaciones se tiene que la energía U , igual a la diferencia entre la entalpía H y el producto de la temperatura T y la constante de los gases R , puede aproximarse a:

$$U = H - RT \approx H$$

y la energía libre de Gibbs G :

$$G = H - TS \approx H = U$$

Siendo S la entropía del sistema.

Es así que se pueden considerar los valores de energía obtenidos como U , H y/o G . Estas aproximaciones fueron consideradas a la hora de analizar los resultados obtenidos.

2.3. Construcción de las superficies

Partiendo de la estructura mencionada con anterioridad, se procedió a construir las superficies, inicialmente se determinó el número de celdas unidad a utilizar, para lo cual se plantearon tres situaciones: Slab 1, Slab 2 y Slab 3. Éstos corresponden a arreglos de $2 \times 2 \times 1$; $2 \times 2 \times 2$; y $2 \times 2 \times 3$ celdas respectivamente. Es decir, 2 celdas unidad en el eje x , 2 en el eje y y una en el eje z , por ejemplo, en el caso del Slab 1. Buscando la separación entre átomos de Mo, resultó práctico emplear un arreglo de 2×2 celdas en el plano, lo que garantiza al menos una separación de 10 \AA entre los mismos. El número de celdas en el eje perpendicular al plano, se definió en base a los recursos computacionales requeridos para realizar los cálculos. En todos los casos se buscó trabajar con suficiente espacio por encima (y por debajo) de la superficie para evitar la interacción espuria con réplicas de la celda.

Para construir las superficies hidratadas se consideró un número de moléculas de agua tal que los protones de las mismas saturasen los átomos de oxígeno superficiales de uno de los bordes y los oxidrilos saturen los átomos de silicio del borde opuesto (Fig 2.2). De esta forma, se evitaron los dipolos eléctricos superfluos.

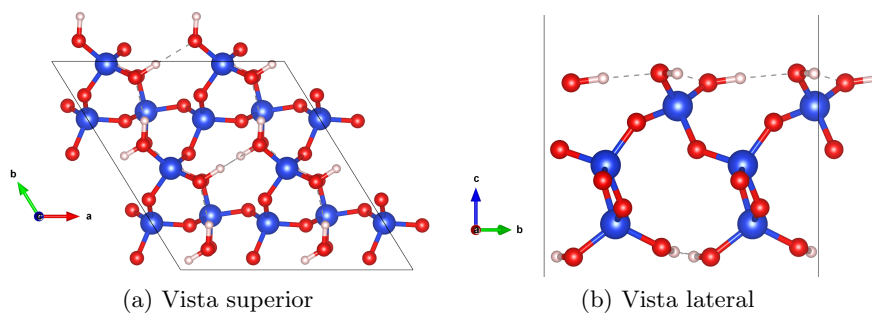


Figura 2.2: Ejemplo de superficie hidratada – Slab 1.

Las siguientes figuras presentan los arreglos mencionados.

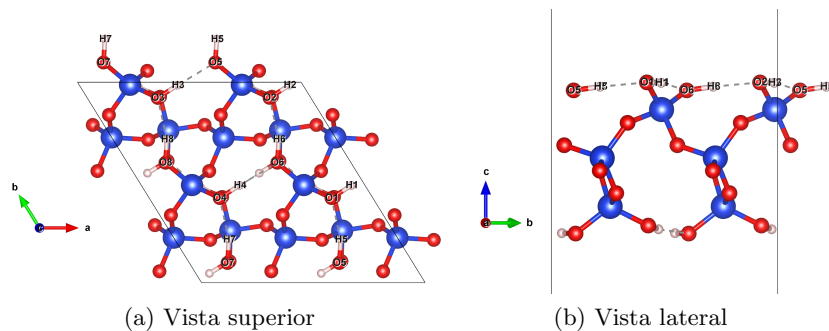


Figura 2.3: Slab 1 – Superficie hidratada.

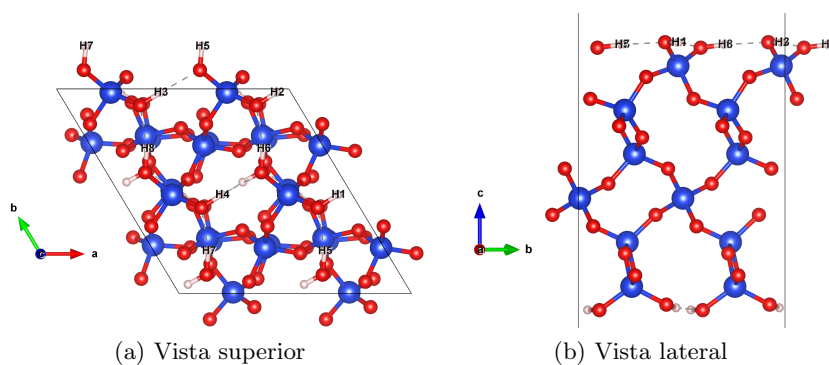


Figura 2.4: Slab 2 – Superficie hidratada.

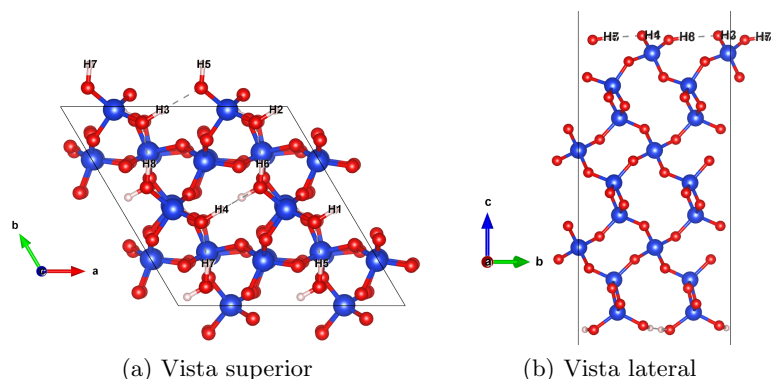


Figura 2.5: Slab 3 – Superficie hidratada.

Una vez armadas las superficies hidratadas se realizaron los cálculos autoconsistentes del tipo *vc-relax*, a fin de optimizar tanto los parámetros de celda como las posiciones atómicas y obtener las energías correspondientes. Se debe mencionar que el parámetro de red perpendicular a la superficie (*c*) se mantuvo fijo durante el cálculo.

Debido a la posibilidad de acceder a otros sistemas para realizar los cálculos, se consideraron posteriormente superficies compuestas por $2 \times 2 \times 4$ y $2 \times 2 \times 5$ celdas (Slab 4 y Slab 5 respectivamente).

Finalmente, con las energías obtenidas se realizó el estudio de convergencia correspondiente (Tabla 3.1). Para lo cual, fue necesario conocer las energías de cada especie atómica constituyente por separado. Esto se realizó generando una celda con un único átomo y calculando en idénticas condiciones que para los Slabs.

2.4. Formación de los SACs

Con las superficies optimizadas se procedió a armar los SACs. Se consideraron entonces diferentes opciones para el agregado del átomo de Mo, teniendo en cuenta las distintas valencias del mismo, es decir, Mo^{+IV} y Mo^{+VI} . A fin de trabajar con sistemas sin carga neta, los átomos de Mo se agregaron en forma de hidruros sobre las superficies, lo que puede ser reproducido experimentalmente.

Por cuestiones de convergencia, que se discutirán más adelante, se decidió trabajar con el Slab 2 ($2 \times 2 \times 2$ celdas unidad). Si se observa la Fig 2.6 que corresponde a la vista superior de la superficie, es posible distinguir átomos

equivalentes debido a la periodicidad de la red cristalina.

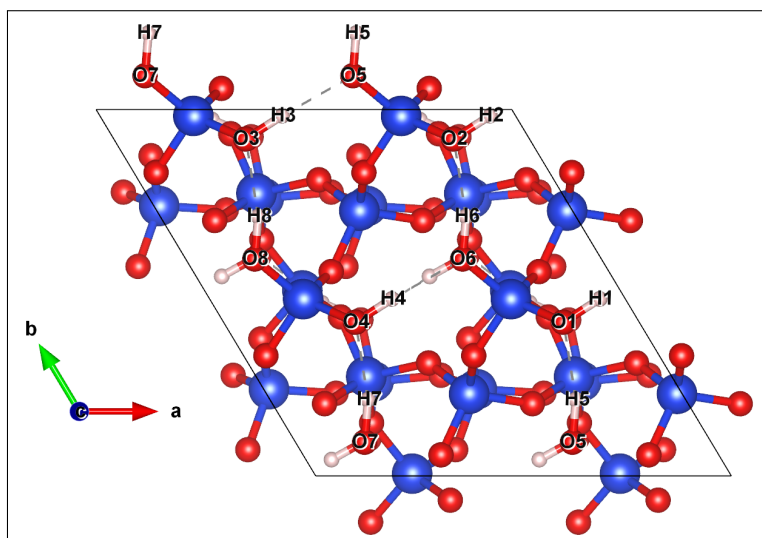


Figura 2.6: Slab 2 visto desde arriba, con los átomos de O y H superficiales marcados.

Se plantearon entonces seis casos para analizar. Dos de los cuales, corresponden a Mo introducido como $[Mo(IV)H_3]^+$ o $[Mo(VI)H_5]^+$. En estos sistemas el Mo está unido a la superficie por un único enlace (Mo monopodal), por lo tanto se nombraron MoH_3 -mono y MoH_5 -mono respectivamente. Los otros cuatro casos corresponde a Mo unido por dos enlaces, dicho de otra forma, sustituye a dos hidruros de la superficie (Mo bipodal). En estos sistemas el Mo se introdujo como $[Mo(IV)H_2]^{+2}$ o $[Mo(VI)H_4]^{+2}$. De la Fig 2.6 se observa que es posible reemplazar pares de hidruro (enlazados a distintos átomos de oxígeno) de forma tal que no se trate de sitios equivalentes dentro del arreglo espacial de la supercelda. Así es que se planteó un caso para la sustitución de los hidruros H4 y H6, y otro para el caso de sustituir H4 y H8. Por lo tanto, con estas dos opciones y teniendo en cuenta las dos valencias del Mo se plantearon los siguientes sistemas: MoH_2 -bi-1ra, MoH_2 -bi-2da, MoH_4 -bi-1ra, y MoH_4 -bi-2da respectivamente. A continuación se pueden observar los arreglos de átomos correspondientes a los sistemas planteados. En las Fig 2.7 a 2.10 se observan los sistemas en los cuales el Mo (en gris) enlaza de manera bipodal, considerándose las dos opciones para cada sistema.

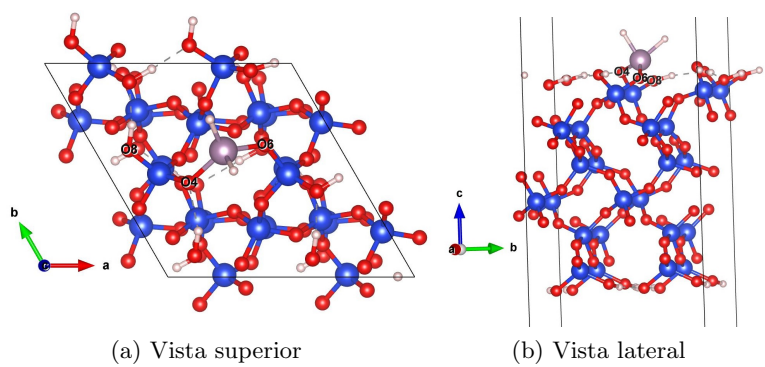


Figura 2.7: Sistema MoH_2 1^{ra} opción – Mo^{+IV} Bipodal

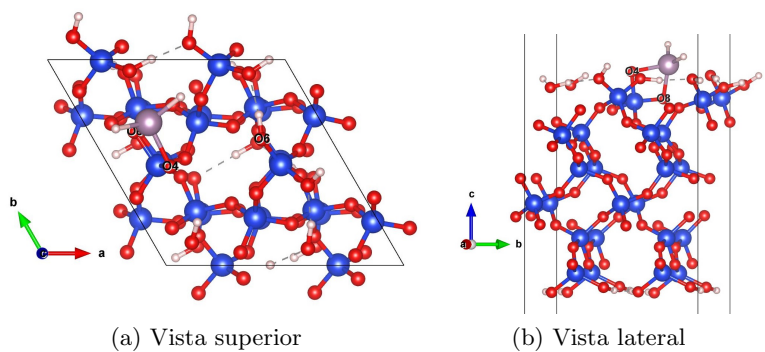


Figura 2.8: Sistema MoH_2 2^{da} opción – Mo^{+IV} Bipodal

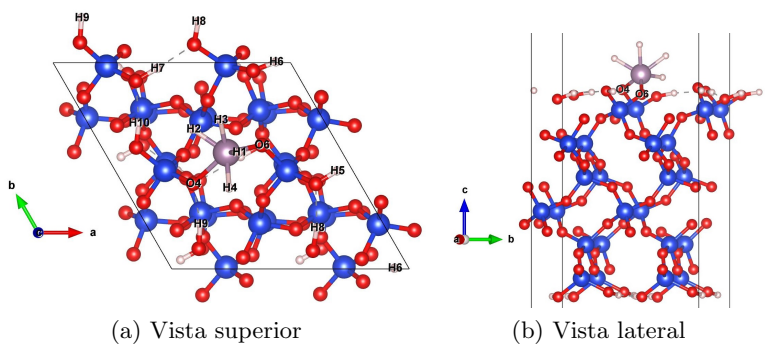


Figura 2.9: Sistema MoH_4 1^{ra} opción – Mo^{+VI} Bipodal

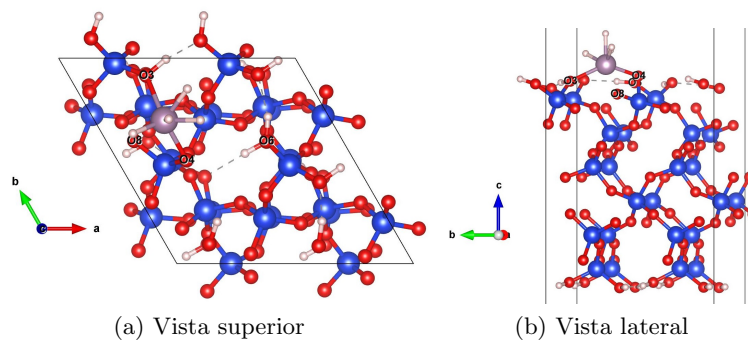


Figura 2.10: Sistema MoH_4 2^{da} opción – Mo^{+VI} Bipodal

En las Fig 2.11 y 2.12 se observan los sistemas en los cuáles el Mo enlaza de manera monopodal.

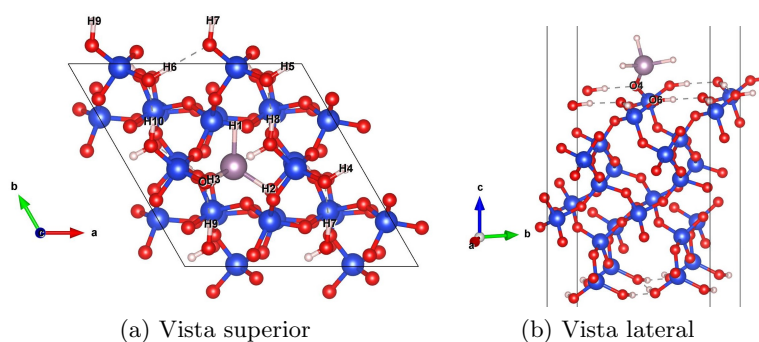


Figura 2.11: Sistema MoH_3 – Mo^{+IV} Monopodal

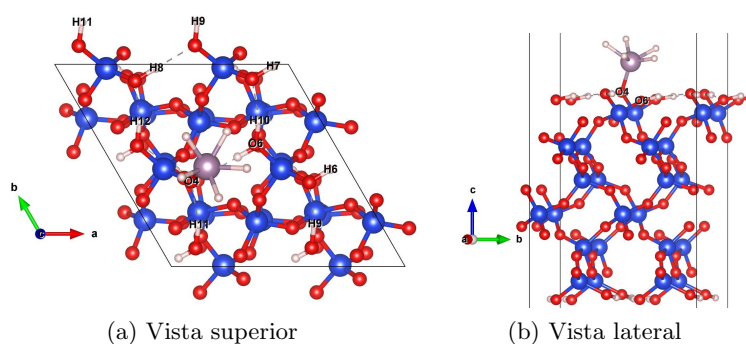


Figura 2.12: Sistema MoH_5 – Mo^{+VI} Monopodal

Finalmente, se realizaron los cálculos autoconsistentes, esto se llevó a cabo bajo la modalidad relax (sin modificar las posiciones dentro de la celda

para el cuarzo hidratado). Los datos obtenidos se analizarán más adelante.

2.5. Sistemas SAC- N_2

Con la estructura de los SACs optimizada se armaron los respectivos sistemas SAC- N_2 , colocando una molécula de N_2 justo por encima del átomo de Mo a una distancia razonable para que ocurra la adsorción si la misma se ve beneficiada. En todos los casos ese fue el punto de partida. Se consideraron entonces dos opciones para cada SAC considerado, uno con la molécula de N_2 horizontal (los dos átomos paralelos a la superficie) y otra con la molécula de forma vertical (un átomo de N encima del otro).

Luego de armados los sistemas, se realizaron los cálculos autoconsistentes optimizando todas las posiciones (debido al poco tiempo requerido), y simulando la aproximación del N_2 a la superficie. Las geometrías optimizadas se pueden observar en las siguientes figuras.

De la 2.13 a 2.16 se puede observar los sistemas con Mo bipodal y cómo se comparan las dos aproximaciones del N_2 (en celeste) a la superficie: horizontal y vertical.

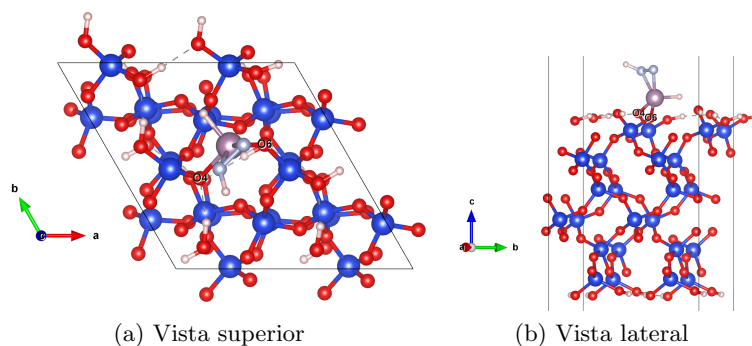


Figura 2.13: Sistema MoH_2 con N_2 en posición horizontal

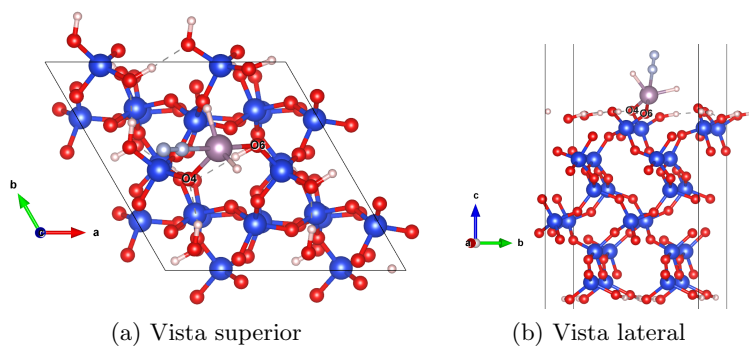


Figura 2.14: Sistema MoH_2 con N_2 en posición vertical

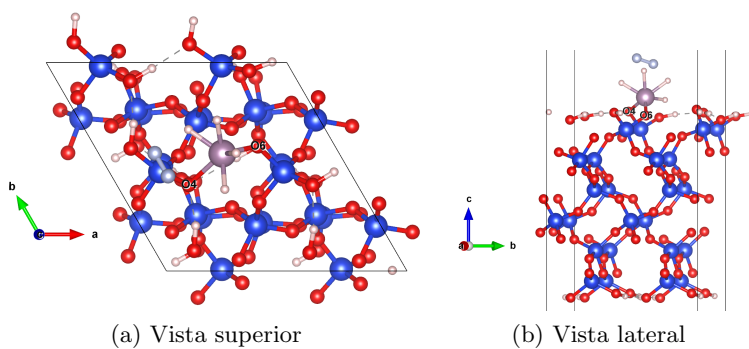


Figura 2.15: Sistema MoH_4 con N_2 en posición horizontal

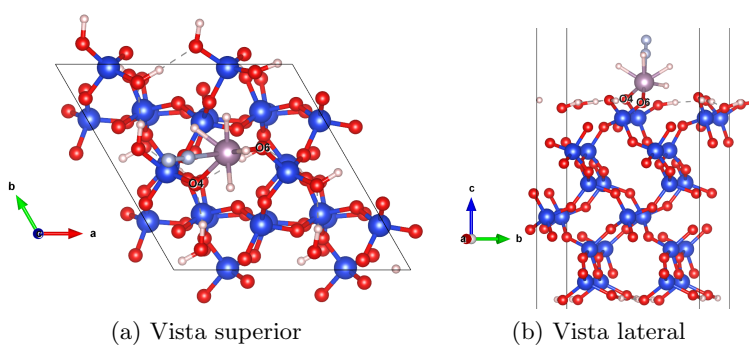


Figura 2.16: Sistema MoH_4 con N_2 en posición vertical

De las Fig 2.17 a 2.20 se pueden comparar los sistemas con Mo monopodal y cómo varía el posicionamiento del N_2 introducido de manera horizontal o vertical.

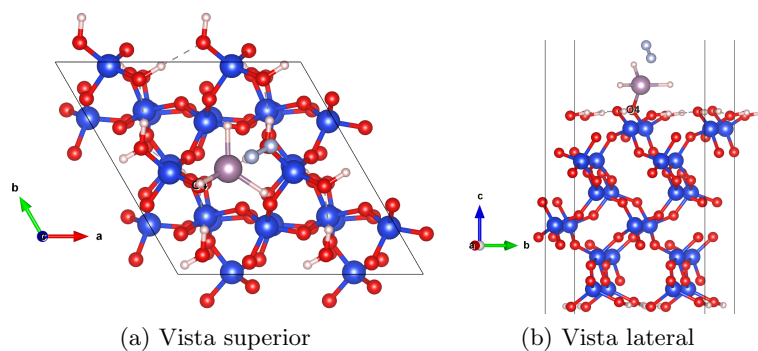


Figura 2.17: Sistema MoH_3 con N_2 en posición horizontal

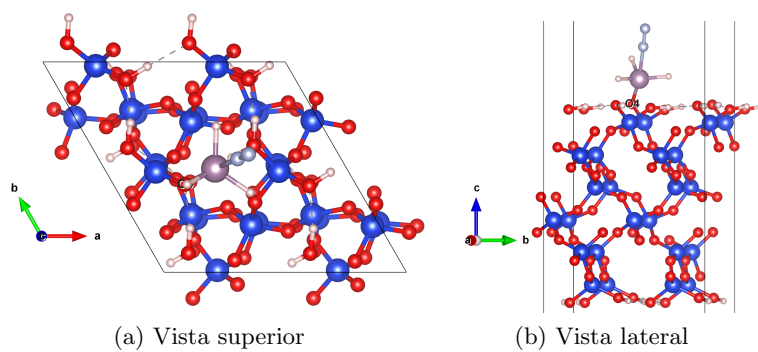


Figura 2.18: Sistema MoH_3 con N_2 en posición vertical

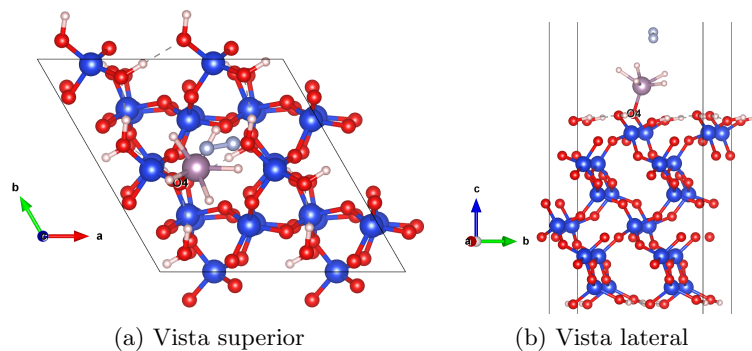


Figura 2.19: Sistema MoH_5 con N_2 en posición horizontal

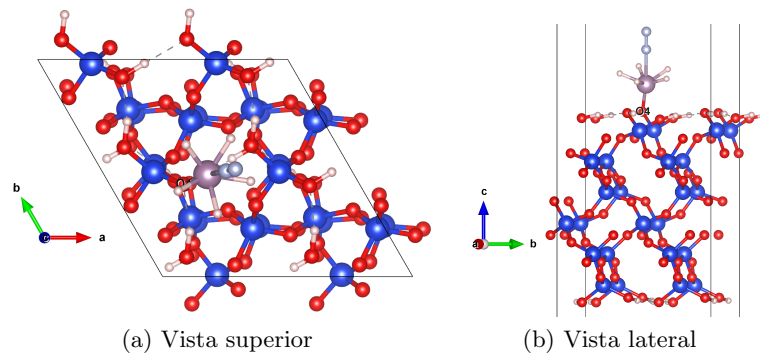


Figura 2.20: Sistema MoH_5 con N_2 en posición vertical

Resultados y discusión

Como se mencionó con anterioridad, los cálculos para las superficies fueron del tipo vc-relax, obteniéndose las geometrías y parámetros de celda optimizados y sus correspondientes energías solo para el caso del cuarzo hidratado; el resto de los casos se calculó bajo la modalidad relax. Con un procesamiento posterior se generaron las DOS y las PDOS, así como en algunos casos las densidades cercanas al nivel de fermi.

3.1. Superficies

Las energías obtenidas para cada superficie a partir de los cálculos auto-consistentes, las E_{atom} , E_{coh} y E_{sup} calculadas, se resumen en la tabla 3.1. Debe mencionarse que, las E_{sup} fueron calculadas con el fin de demostrar la convergencia en energía para los distintos sistemas. Las mismas no tienen comparación experimental debido a que las superficies se encuentran hidratadas pero la celda unidad que se toma como referencia no lo está.

Sistema	Composición	Energía	E_{coh} (Ry)	E_{sup} (Ry/bohr ²)
Si	Si1	-9,2687	-	-
O	O1	-31,9126	-	-
H	H1	-0,9996	-	-
Slab 1	$Si_{12}O_{32}H_{16}$	-1172,0152	-0,3932	-0,4822
Slab 2	$Si_{24}O_{56}H_{16}$	-2066,5356	-0,4269	-0,4749
Slab 3	$Si_{36}O_{80}H_{16}$	-2961,0417	-0,4421	-0,4724
Slab 4	$Si_{48}O_{104}H_{16}$	-3855,5526	-0,4508	-0,4709
Slab 5	$Si_{60}O_{128}H_{16}$	-4750,0643	-0,4565	-0,4701

Tabla 3.1: Energías calculadas para los distintos Slabs.

Al analizar las E_{coh} y E_{sup} se observa que la diferencia entre los valores calculados para Slabs sucesivos (es decir, al aumentar el número de celdas) es muy baja, por lo que se puede considerar una tendencia a la convergencia (Fig 3.1). Por esto, y debido al tiempo y recursos demandados durante los cálculos se decidió trabajar con el Slab 2, aunque en el caso de poder acceder a sistemas mejor equipados sería recomendable trabajar con el Slab 4 o superior.

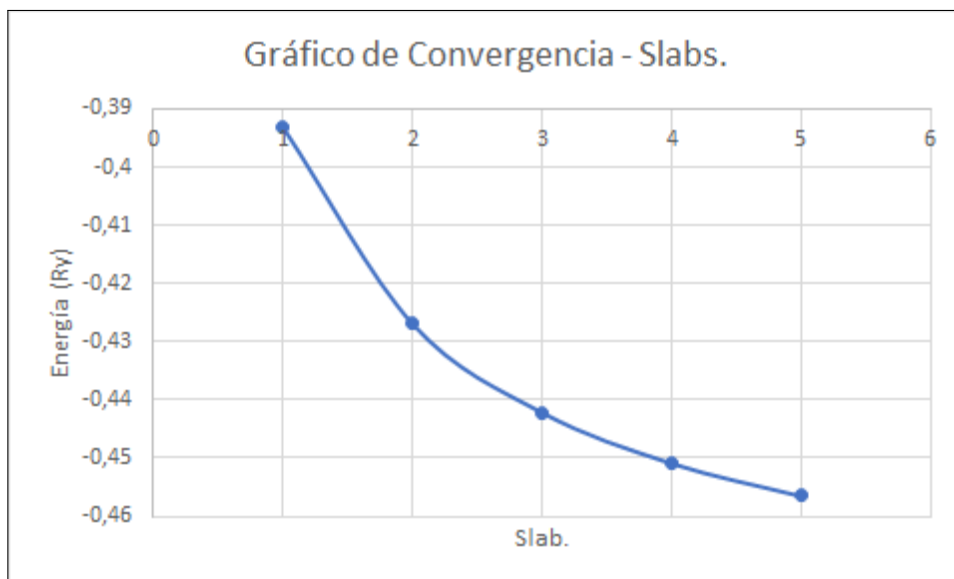


Figura 3.1: Energía en función del Slab considerado

La Fig 3.2 muestra la DOS y PDOS para el Slab 2. Se observa que el nivel de fermi está cercano a los -1.874 eV, dejando un band-gap de unos $3,75$ eV aproximadamente. Sin embargo, se debe considerar que el cálculo suele subestimar el valor numérico del gap. Se trata entonces de un sistema no conductor, como es de esperarse para el SiO_2 . Por otro lado, se observa que todos los átomos contribuyen a la DOS en todo el rango de energía mostrado. Además, al analizar el *top* de la banda de valencia es evidente que la mayor contribución corresponde al O (lo que es de esperar debido a que posee seis electrones de valencia, contra cuatro del Si o 2 del hidrógeno) Fig 3.3.

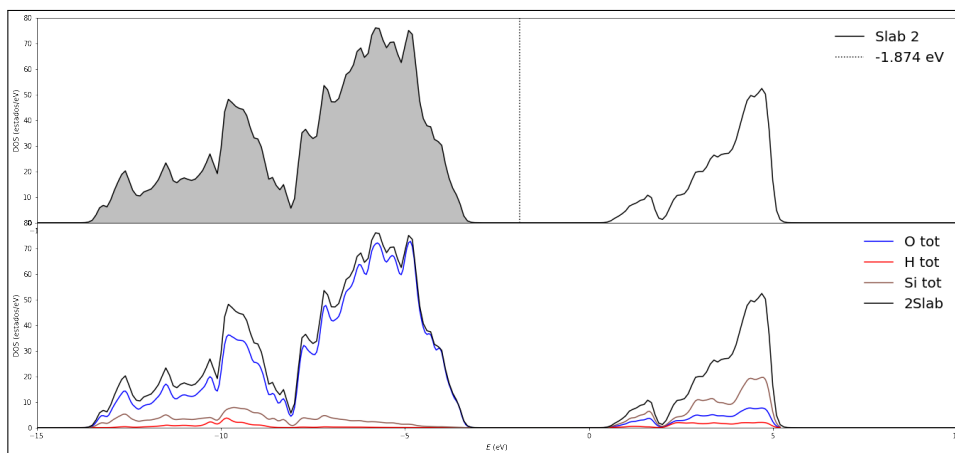


Figura 3.2: Arriba: DOS considerando spin up y down, Abajo: PDOS – Slab 2.

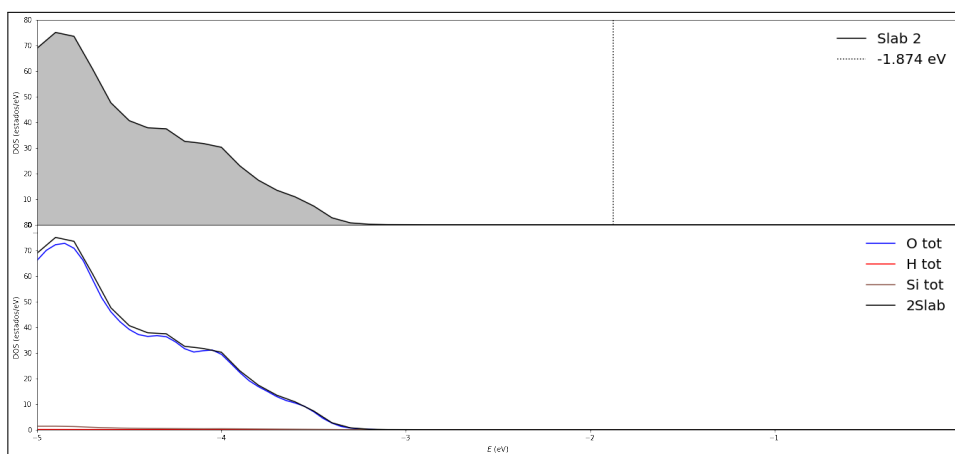


Figura 3.3: Sobre *top* de banda de valencia – Arriba: DOS considerando spin up y down, Abajo: PDOS – Slab 2.

3.2. SACs.

Acorde a lo mencionado con anterioridad, se eligió el Slab 2 como base para formar los SACs. En la tabla 3.2 se resumen los resultados obtenidos para cada sistema.

Sistema	Composición	Energía (Ry)	E_{coh} (Ry)
Mo	Mo1	-138,8817	–
MoH2 1ra op	$Si_{24}O_{56}H_{16}Mo_1$	-2205,6466	-0,4248
MoH2 2da op	$Si_{24}O_{56}H_{16}Mo_1$	-2205,5689	-0,4240
MoH3	$Si_{24}O_{56}H_{18}Mo_1$	-2207,9387	-0,4192
MoH4 1ra op	$Si_{24}O_{56}H_{18}Mo_1$	-2208,0121	-0,4200
MoH4 2da op	$Si_{24}O_{56}H_{18}Mo_1$	-2207,9440	-0,4193
MoH5	$Si_{24}O_{56}H_{20}Mo_1$	-2210,3392	-0,4149

Tabla 3.2: Energías calculadas para los distintos SACs considerados.

Desde el punto de vista de la estabilidad de los sistemas, si se consideran las E_{coh} se observa que no hay una diferencia apreciable, por lo que sería indistinto emplear un sistema u otro para el estudio. Sin embargo, para el caso de la reacción es necesario tener en cuenta otros factores, como la densidad electrónica en torno al átomo de Mo que propiciará la catálisis. Es por eso que resulta útil el estudio de las DOS o las densidades para cada caso. En la Fig 3.4 se comparan las distintas DOS obtenidas para cada sistema con la obtenida para el Slab 2 en ausencia de Mo.

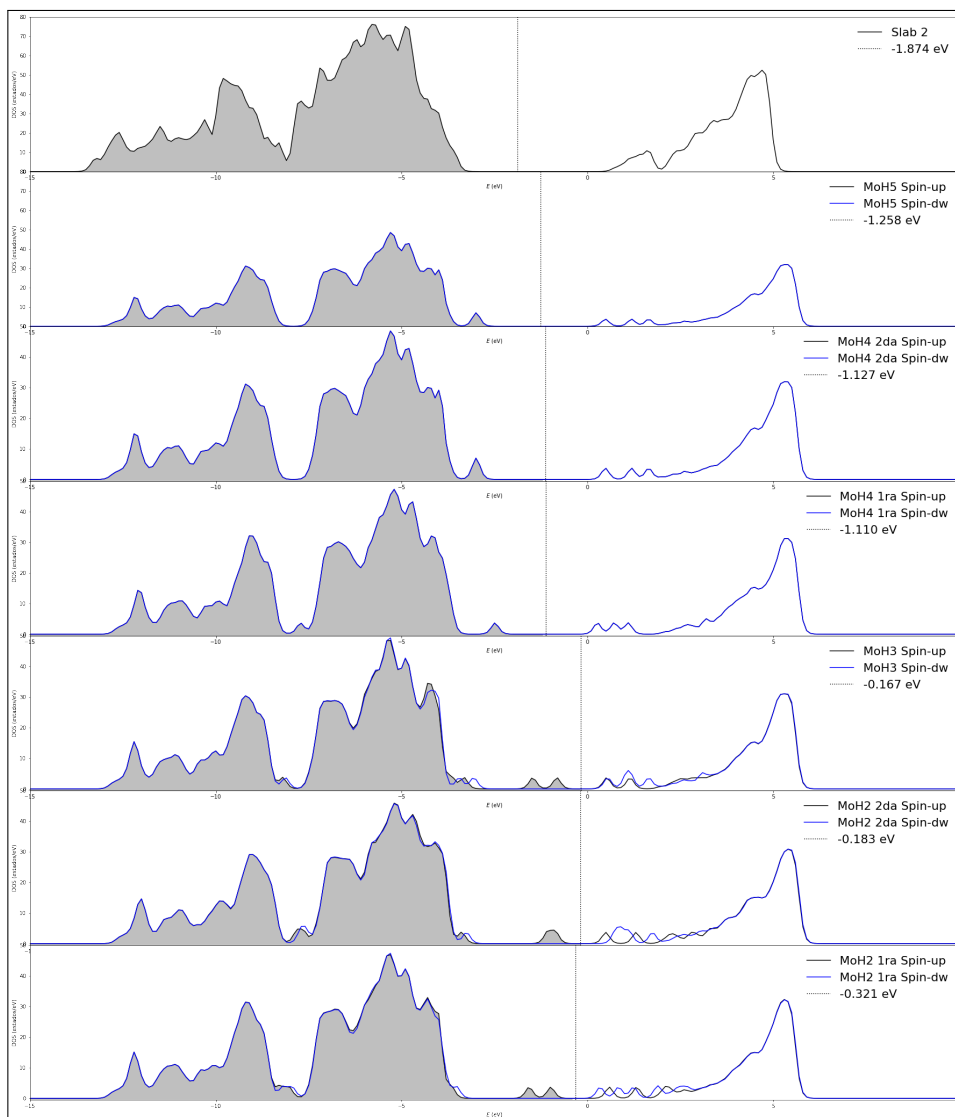


Figura 3.4: DOS para los distintos sistemas considerados, comparados con el Slab 2 (arriba de todo).

En términos generales, la variación respecto a la DOS del Slab 2 es mínima. Es evidente una disminución de estados en torno a los -8 eV, así como un corrimiento del nivel de Fermi y aparición de estados cercanos al mismo. Estos estados cercanos al nivel de Fermi son producto de la incorporación del Mo.

Al evaluar cada caso por separado se observó que la mayor contribución a la DOS corresponde a los átomos de oxígeno y silicio, y que cerca del nivel

de fermi el molibdeno aporta una mayor contribución.

Dado que aún entre los distintos sistemas considerados se obtuvieron resultados similares, en el presente trabajo se analizará a modo de ejemplo (aplicable a los otros sistemas) el caso del sistema $MoH - 2$ 1ra, el cual presentó el mínimo valor de E_{coh} , siendo además un sistema que presenta una DOS con estados muy cercanos a la banda de conducción, lo cual propicia las reacciones de catálisis.

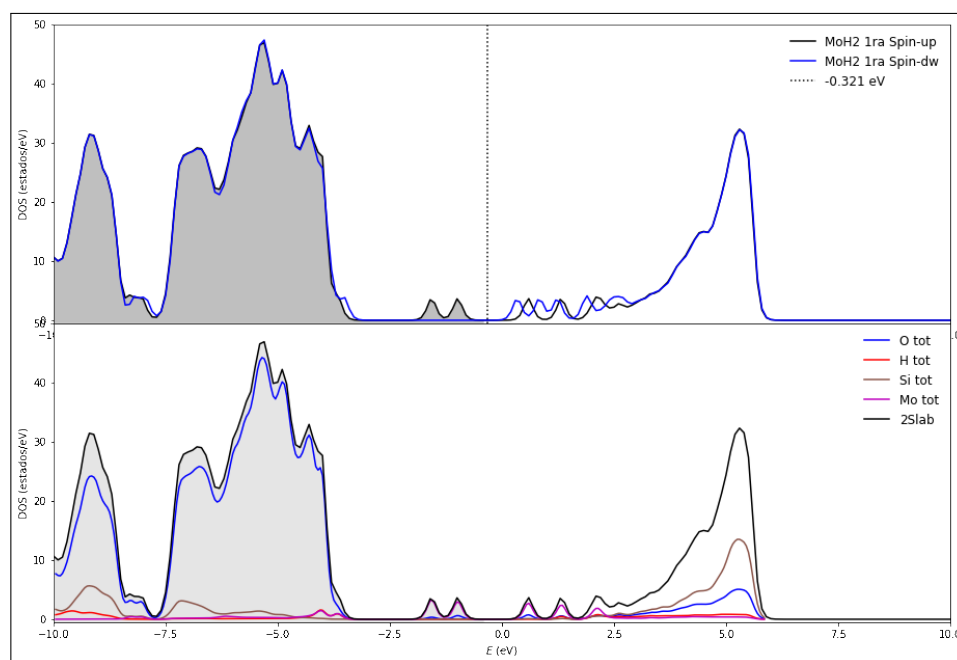


Figura 3.5: Arriba: DOS del sist. MoH_2 considerando spin up y down; Abajo: PDOS del mismo sistema.

La Fig 3.5 muestra la DOS y la PDOS para el sistema mencionado. Cerca del nivel de fermi (marcado con una recta vertical) la contribución a la DOS por parte del Mo se hace notoria. En la Fig 3.6 se observa solo la PDOS de los orbitales “d” del Mo y los “p” de los átomos de oxígeno enlazados directamente (O4 y O6 en Fig 2.14).

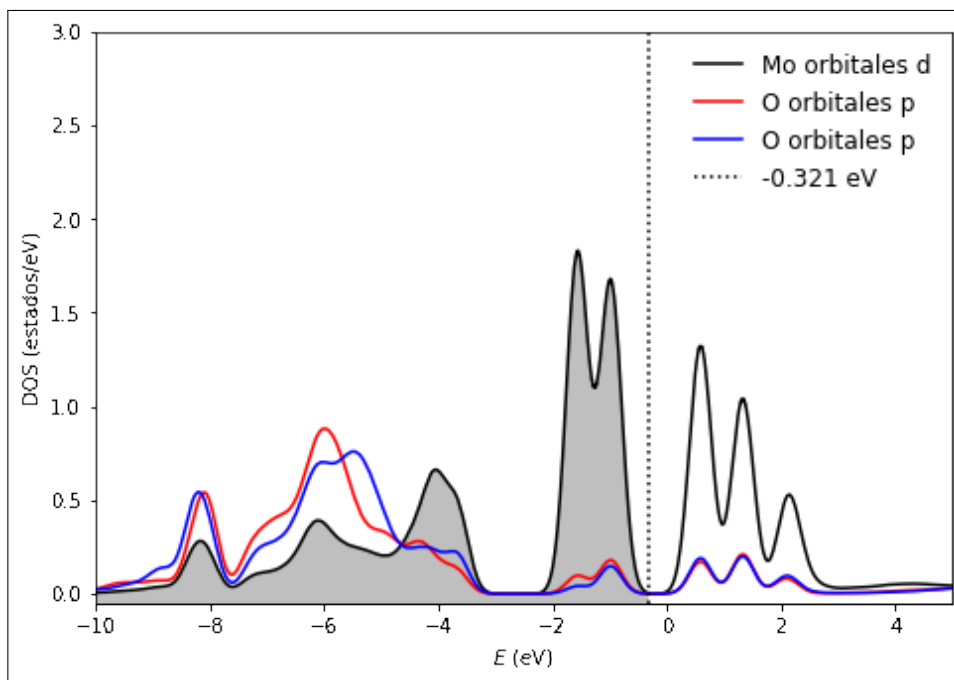


Figura 3.6: PDOS de los orbitales d del Mo y los orbitales p de oxígenos enlazados directamente – Sistema MoH_2 .

La coincidencia entre máximos refleja la efectividad del solapamiento entre los orbitales. Puede decirse entonces que, y como es de esperar, el Mo forma enlaces con los oxígenos cercanos empleando sus orbitales “d”. En contraste, en la Fig 3.7 se puede observar que no hay coincidencia entre máximos, este caso corresponde a un átomo de oxígeno alejado del Mo

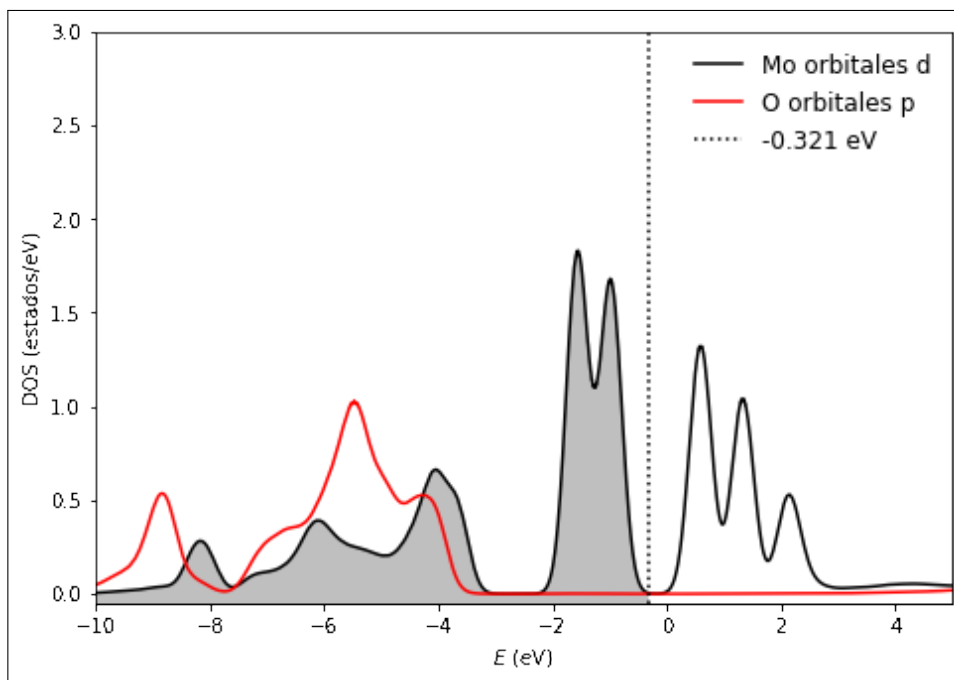


Figura 3.7: PDOS de los orbitales d del Mo y los orbitales p de oxígeno no enlazado directamente – Sistema MoH_2 .

Si, por otro lado, se consideran los orbitales “p” del Mo se tiene un solapamiento mucho menor en la banda de valencia, como se observa en la Fig 3.8.

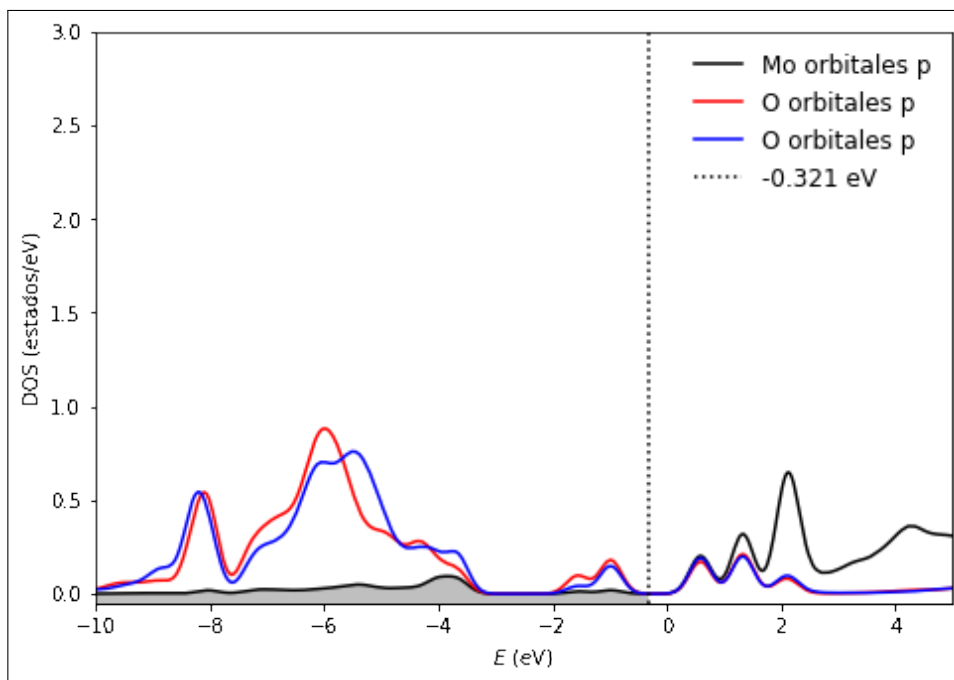


Figura 3.8: PDOS de los orbitales p del Mo y los orbitales p de oxígenos enlazados directamente – Sistema MoH_2 .

Este es un comportamiento observado en todos los casos estudiados.

3.3. SACs-N₂

Se consideraron dos posibles orientaciones para la molécula de N_2 . En los casos de Mo bipodal solo se utilizó la primera opción. De las energías presentes en la tabla 3.2 se observa que no existe una gran diferencia de estabilidad entre la primera y segunda opción, por lo que el cálculo con una u otra en principio sería indistinto. En la tabla 3.3 se resumen los datos obtenidos para cada sistema.

Sistema	Composición	Energía (Ry)	E_{ads} (kcal/mol)
N_2	N_2	-40,2793	0
MoH_2-N_2 -horiz	$Si_{24}O_{56}H_{16}Mo_1N_2$	-2245,9504	7,6611
MoH_2-N_2 -vert	$Si_{24}O_{56}H_{16}Mo_1N_2$	-2245,9618	11,2378
MoH_3-N_2 -horiz	$Si_{24}O_{56}H_{18}Mo_1N_2$	-2248,2350	5,3214
MoH_3-N_2 -vert	$Si_{24}O_{56}H_{18}Mo_1N_2$	-2248,2736	17,3992
MoH_4-N_2 -horiz	$Si_{24}O_{56}H_{18}Mo_1N_2$	-2248,2994	2,4590
MoH_4-N_2 -vert	$Si_{24}O_{56}H_{18}Mo_1N_2$	-2248,3244	10,2949
MoH_5-N_2 -horiz	$Si_{24}O_{56}H_{20}Mo_1N_2$	-2250,6254	2,1206
MoH_5-N_2 -vert	$Si_{24}O_{56}H_{20}Mo_1N_2$	-2250,6665	15,0212

Tabla 3.3: Energías calculadas para los sistemas SAC- N_2 .

Como se mencionó anteriormente, las energías calculadas se pueden considerar como entalpías de adsorción bajo las aproximaciones hechas. Por lo que al hablar de E_{ads} se puede pensar en una ΔH_{ads} o en un ΔG_{ads} según convenga.

Al comparar la E_{ads} para los mismos sistemas, pero con distinta orientación de la molécula de N_2 es evidente que los casos más favorecidos son aquellos en los cuales la orientación es vertical. Ésto podría deberse a la gran densidad electrónica en torno al Mo (Fig 3.9), lo que en un principio generaría la suficiente repulsión como para evitar el acercamiento de N_2 de forma horizontal. Sin embargo, también se podría argumentar que al entrar en posición vertical, el N_2 interactúa con un par libre de electrones bien localizado en un orbital de tipo sp (o p) mientras que cuando ingresa en posición horizontal lo hace con la nube π del enlace triple. Por lo tanto, en el primer caso el par de electrones va a estar más direccionalmente localizado y disponible.

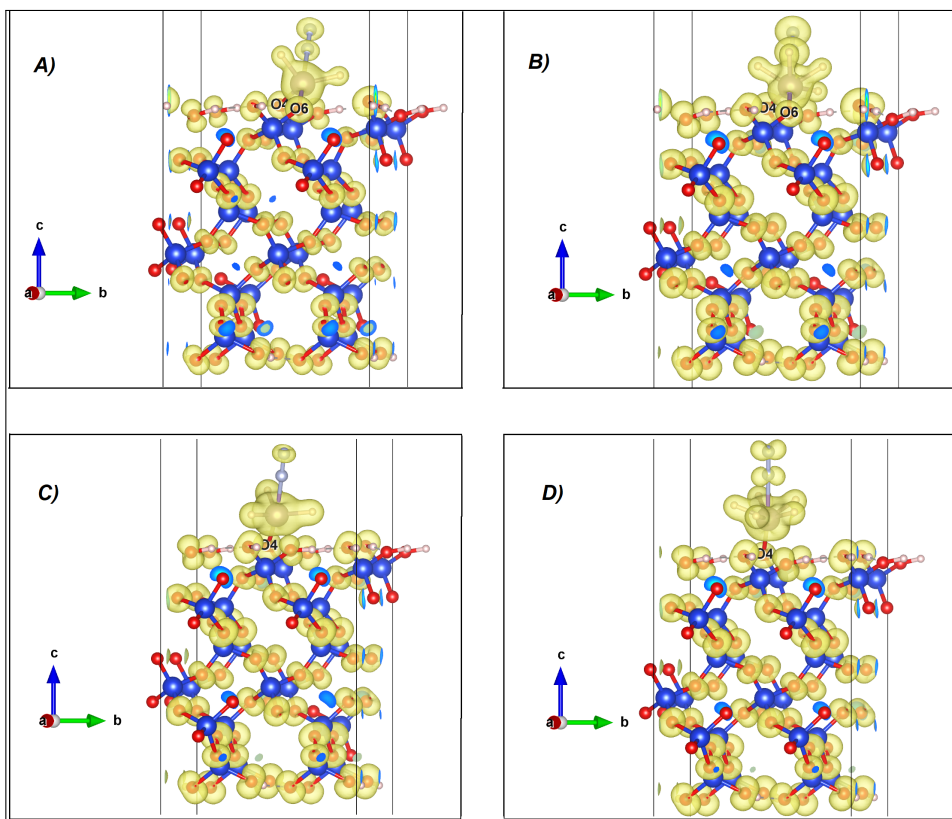


Figura 3.9: Densidades electrónicas de los sistemas con N_2 vertical: a) MoH_2 , b) MoH_4 , c) MoH_3 , d) MoH_5

La literatura [19] hace una distinción entre adsorción física y química a partir de su energía de sublimación: entre 4-10 Kcal/mol para la fisisorción, y 20-100 Kcal/mol para la quimisorción. Sin embargo, otro criterio que se puede emplear es si hay o no formación de enlace entre el N_2 y el Mo. En la tabla 3.4 se muestran las distancias entre N-Mo, y N-N, además del cambio porcentual de la distancia N-N respecto al N_2 aislado.

Sistema	d(N–Mo) en Å	d(N–N) en Å	$\Delta d(\text{N–N})$ %
N ₂	–	1,108	–
<i>MoH₂-N₂-horiz</i>	1,874(<i>prom</i>)	1,373	23,865
<i>MoH₂-N₂-vert</i>	2,11	1,121	1,161
<i>MoH₃-N₂-horiz</i>	2,466(<i>prom</i>)	1,129	1,885
<i>MoH₃-N₂-vert</i>	2,052	1,126	1,571
<i>MoH₄-N₂-horiz</i>	3,338(<i>prom</i>)	1,11	0,152
<i>MoH₄-N₂-vert</i>	2,251	1,11	0,168
<i>MoH₅-N₂-horiz</i>	3,293	1,11	0,156
<i>MoH₅-N₂-vert</i>	2,16	1,113	0,156

Tabla 3.4: Longitudes de enlace: N–Mo y N–N, y $\Delta d(\text{N–N})$ %.

Teniendo en cuenta que la suma de radios covalentes para el N y el Mo es de 2,10Å, y observando las tablas 3.3 y 3.4 se puede decir que en los sistemas en los cuales el N₂ se introdujo en forma vertical hay formación de enlace N-Mo, y se trata probablemente de una quimisorción. De la misma forma, debe considerarse el sistema *MoH₂-N₂-horiz*, este caso se discutirá por separado.

La formación del enlace se puede confirmar al observar la Fig 3.10 que representa la DOS para el orbital *d* del Mo y el *p* del N que está ligado. Esta figura muestra el sistema *MoH₂-N₂* pero este comportamiento se observa en los otros sistemas con N₂ vert mencionados, y en el sistema *MoH₂-N₂-horiz*.

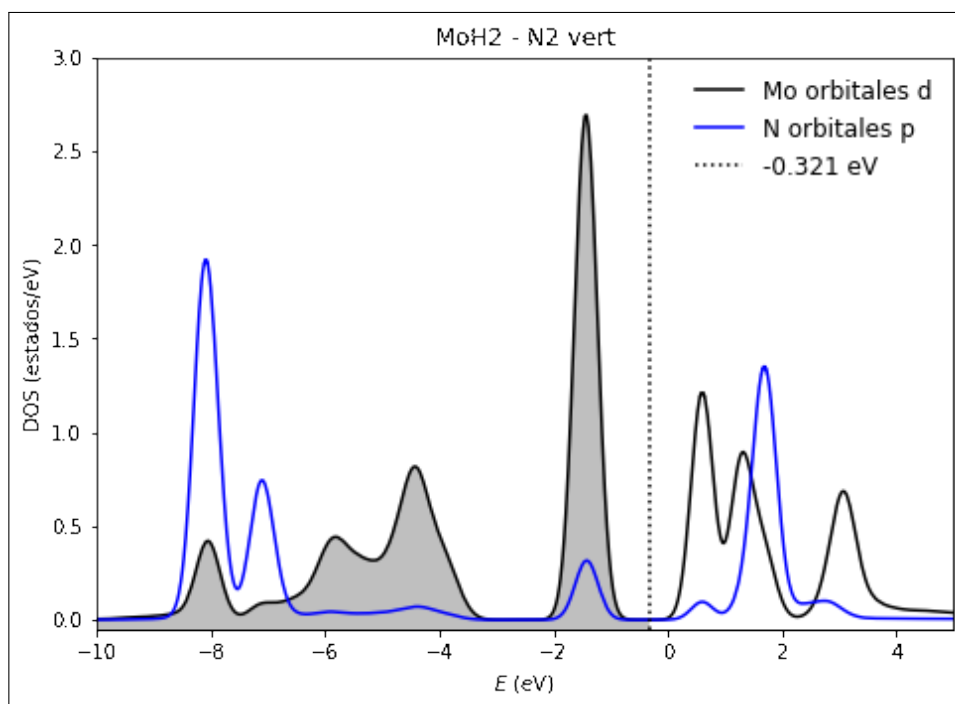


Figura 3.10: PDOS de los orbitales d del Mo y los orbitales del N_2 – Sistema MoH_2 con N_2 vertical.

Por otro lado, se considera que los casos en los que el N_2 se introdujo horizontalmente se encuentran débilmente adsorbidos ya que la distancia entre Mo-N difiere bastante de la suma de radios covalentes y las E_{ads} para estos casos son muy bajas, aunque positivas.

Desde el punto de vista termodinámico, es conveniente para el N_2 encontrarse en las cercanías del SAC.

Al observar la tabla 3.4 se encuentra que hay una variación de la distancia de enlace N-N. Esta variación, aunque en algunos casos no es muy marcada, resulta importante ya que podría significar una activación del enlace posibilitando a futuro la reacción con el hidrógeno. Nuevamente, se tiene que la variación de la distancia de enlace, en la mayoría de los casos, es mayor para el N_2 en posición vertical. Debe mencionarse que la variación de la distancia de enlace en el sistema MoH_2-N_2 es considerablemente alta.

En resumen, se tiene entonces que los cuatro sistemas con N_2 en posición vertical presentan adsorción y son posibles candidatos a tener en cuenta a la hora de seguir la reacción de formación del amoníaco. Estos casos presentan, quimisorción con formación de enlace.

Al analizar las tablas 3.3 y 3.4 se encuentra que los datos para el sistema MoH_2-N_2 -horz no siguen las tendencias mencionadas con anterioridad. Por lo que resulta ser un sistema de posible interés para el estudio de la reacción. La E_{ads} para este sistema se calculó según lo establecido previamente pero al observar la geometría optimizada del sistema se tiene que uno de los hidruros enlazados al Mo inicialmente, forma enlace con uno de los N (Fig 3.11), por lo que es probable que esta energía corresponda en parte a la ruptura y formación de un nuevo enlace. Por lo tanto, la E_{ads} no corresponde a la situación prevista de adsorción.

Por otro lado, al observar la geometría optimizada, y los datos para la distancia de enlace N-N podría considerarse como un enlace activado, y que hay adsorción. De ahí que resulte de interés para el estudio de la reacción, desde el punto de vista mecanístico al menos.

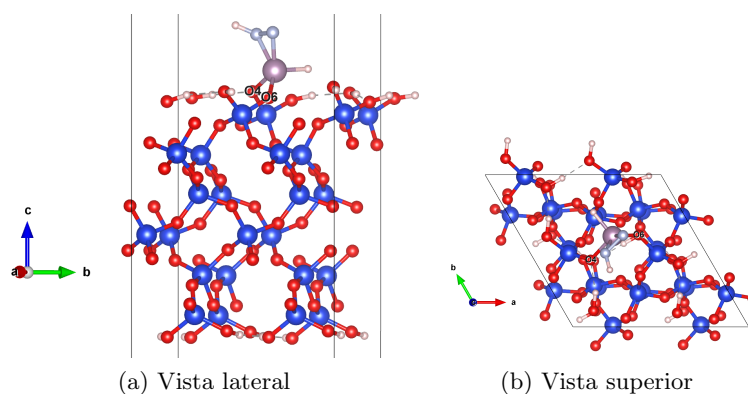


Figura 3.11: Sistema MoH_2 con N_2 en posición horizontal.

Conclusiones

La importancia del amoníaco como precursor de fertilizantes a nivel global motivó el presente trabajo. El método de síntesis Haber-Bosch presenta un bajo rendimiento, y es contraproducente desde el punto de vista energético, por lo que en la actualidad se buscan alternativas que demanden menos energía. Uno de los métodos considerados es el empleo de catalizadores del tipo SAC.

En este contexto propusimos un SAC empleando átomos de Mo y evaluamos la adsorción de nitrógeno sobre el mismo. Esta es una etapa importante dentro del proceso de síntesis, y puede considerarse como punto de partida para seguir el mecanismo de la misma. El método de estudio empleado se basó en cálculos de Primeros Principios, sobre las bases de la DFT. Como se mencionó anteriormente, se obtuvieron resultados alentadores. Resultados que podrían evaluarse experimentalmente en trabajos posteriores.

En una primera instancia, se evaluaron superficies hidratadas conformadas con distinto número de celdas. Se observó, a partir de los valores de E_{coh} , una tendencia a la convergencia de la energía. Debido al tiempo y los recursos computacionales requeridos se trabajó con una superficie de $2 \times 2 \times 2$, sin embargo ante la posibilidad de acceder a sistemas de cálculo con mayor capacidad sería recomendable trabajar al menos con una superficie de $2 \times 2 \times 4$. Debe mencionarse que no hubo dificultades generadas por posibles cargas, lo que justifica la hidroxilación de ambos lados de la superficie.

Luego, se evaluaron posibles sistemas en los cuales se tuvieron en cuenta las distintas valencias del Mo y posibles posiciones a ocupar sobre la superficie. Todos los casos evaluados arrojaron resultados que, una vez alcanzada la convergencia de los cálculos, confirman la unión Mo-superficie. Se podría decir entonces que, colocar hidruros de Mo en lugar de átomos aislados es una elección acertada desde el punto de vista del modelado computacional. Este hecho además, podría ser reproducido experimentalmente.

Finalmente, se plantearon distintos sistemas SAC- N_2 considerando dos posibles formas de aproximación por parte del N_2 a la superficie: horizontal y vertical. Al evaluar los resultados obtenidos, se llega a la conclusión de que son cinco los casos que podrían considerarse como candidatos a la hora de seguir con el estudio de la reacción. Para los casos con N_2 vert, las energías de adsorción calculadas, y las distancias N-Mo confirman la adsorción, pudiendo considerarse una quimisorción. Por otro lado, las longitudes de enlace

N-N en estos sistemas son levemente mayores (hasta un 2 %) que para el N_2 aislado, lo que daría cuenta de una posible activación del enlace.

Si bien las E_{ads} y las distancia de enlace N-N para los sistemas anteriormente mencionados, no difieren mucho entre sí, a la hora de evaluar el resto de la reacción debe tenerse en cuenta que cada sistema presenta variaciones respecto a la densidad electrónica alrededor del átomo de Mo considerado. Es decir, al introducir un átomo de Mo rodeado de un mayor número de hidruros, como es el caso MoH_5 , se tiene una mayor densidad electrónica que podría generar impedimentos de tipo repulsivos al momento de que el N_2 se acerque a la superficie. Esto debe tenerse en cuenta al elegir el sistema sobre el cuál se seguirá la reacción. Por otro lado, es la gran densidad electrónica la que explicaría por qué no se confirma la adsorción en los casos en los cuales el N_2 se acerca de forma horizontal a la superficie.

Aparte de los cuatro sistemas con N_2 vert mencionados, debe considerarse el caso $MoH_2 - N_2$ pero con el N_2 en forma horizontal. Los resultados obtenidos muestran que el N_2 se enlaza con los dos nitrógenos al Mo, y además desplaza uno de los hidruros para formar un enlace N-H. Este comportamiento resulta de interés a la hora de seguir el mecanismo de reacción. Como se comentó con anterioridad, no puede considerarse la energía de adsorción como tal, pero sí se puede tener en cuenta la variación en la distancia N-N, lo que indicaría la activación del enlace.

Dado que las energías calculadas se pueden aproximan a Entalpías o Energías libre de Gibbs, teniendo acceso a sistemas con mayor capacidad de cómputo sería conveniente calcular los fonones y hacer las correcciones correspondientes.

En conclusión, se simularon SACs de acuerdo a lo propuesto y los resultados respaldan las aproximaciones hechas. Los resultados obtenidos pueden considerarse como satisfactorios. De los sistemas SAC- N_2 planteados, se pueden considerar al menos cinco candidatos para evaluar la reacción, lo que cumple con el objetivo de este trabajo y da pie a la continuación del mismo. Es decir, se confirmó la adsorción de N_2 sobre el catalizador, y posiblemente la activación del enlace N-N, algo que resulta de importancia para la reacción.

Por último, debe enfatizarse que, los resultados son alentadores si bien es también recomendable analizar los sistemas que involucran superficies más grandes. Asimismo, se sugiere el empleo de otra clase de herramientas de post-procesamiento para completar con mayor detalle la evaluación de los resultados.

Bibliografía

- [1] Randive, Kirtikumar, Tejashree Raut y Sanjeevani Jawadand: *An overview of the global fertilizer trends and India's position in 2020*. Mineral Economics, 34(3):371–384, 2021.
- [2] Nayak-Luke, RM, Z Cesaro y R Bañares-Alcántara: *Pathways for Green Ammonia*. Techno-Economic Challenges of Green Ammonia as an Energy Vector, página 27, 2020.
- [3] Liu, Huazhang: *Ammonia synthesis catalyst 100 years: Practice, enlightenment and challenge*. Chinese journal of catalysis, 35(10):1619–1640, 2014.
- [4] Li, Jun, Maria Flytzani Stephanopoulos y Younan Xia: *Introduction: heterogeneous single-atom catalysis*, 2020.
- [5] Akl, Kaiser SK Chen Z Faust: *D. Mitchell S. Pérez-Ramírez J. Chem. Rev*, 120:11703–11809, 2020.
- [6] Liu, Lichen y Avelino Corma: *Metal catalysts for heterogeneous catalysis: from single atoms to nanoclusters and nanoparticles*. Chemical reviews, 118(10):4981–5079, 2018.
- [7] Cavallo, Luigi, Luis Azofra Mesa, Natalia Sanchez Morlanes, Albert Poater, Manoj Samantaray, Balamurugan Vidjayacoumar, Khalid Albahily y Jean Marie Basset: *Molybdenum on solid support materials for catalytic hydrogenation of N-into-NH*. 2018.
- [8] Giannozzi, Paolo, Stefano Baroni, Nicola Bonini, Matteo Calandra, Roberto Car, Carlo Cavazzoni, Davide Ceresoli, Guido L Chiarotti, Matteo Cococcioni, Ismaila Dabo y cols.: *QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials*. Journal of physics: Condensed matter, 21(39):395502, 2009.
- [9] Goldbeck, Gerhard: *The economic impact of molecular modelling of chemicals and materials*. Goldbeck Consulting, 2012.
- [10] Plá, Julián del: *Estudio computacional del efecto promocional del cobalto en agregados aislados de Mo y Co como modelo de catalizadores de hidrodeshulfuración*. Tesis de Doctorado, Universidad Nacional de La Plata, 2019.
- [11] Villa Ortega, Verónica y cols.: *Pseudopotenciales transferibles para elementos de transición en la Teoría del Funcional de la Densidad*. 2017.

- [12] Fernández, Jimena Magdalena Jacobo: *Adsorción de metales de transición no magnéticos en superficies reconstruidas de óxido de zinc (0001)*. 2022.
- [13] Garrity, Kevin F, Joseph W Bennett, Karin M Rabe y David Vanderbilt: *Pseudopotentials for high-throughput DFT calculations*. Computational Materials Science, 81:446–452, 2014.
- [14] Marriner, JP, EW Anderson, C Ankenbrandt, JP Berge, A Breakstone, AE Brenner, J Butler, T Cardello, PS Cooper, K Doroba *y cols.:* *Magnetic moments of the Σ^+ and Σ^-* . En *AIP Conference Proceedings*, volumen 95, páginas 64–71. American Institute of Physics, 1983.
- [15] Project, The Materials: *Materials Data on SiO2 by Materials Project*.
- [16] Kokalj, Anton: *XCrySDen—a new program for displaying crystalline structures and electron densities*. Journal of Molecular Graphics and Modelling, 17(3-4):176–179, 1999.
- [17] Momma, Koichi y Fujio Izumi: *An integrated three-dimensional visualization system VESTA using wxWidgets*. En *atelier de diffraction sur poudre Seventh Canadian Powder Diffraction Workshop*, página 106, 2006.
- [18] Hill, Terrell L: *An introduction to statistical thermodynamics*. Courier Corporation, 1986.
- [19] Butt, Hans Jürgen, Karlheinz Graf y Michael Kappl: *Physics and chemistry of interfaces*. John Wiley & Sons, 2023.